

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①② **Offenlegungsschrift**  
①① **DE 37 03 195 A 1**

⑤① Int. Cl. 4:  
**H 01 M 4/58**  
H 01 M 4/48  
H 01 M 4/46

②① Aktenzeichen: P 37 03 195.3  
②② Anmeldetag: 3. 2. 87  
④③ Offenlegungstag: 6. 8. 87



DE 3703195 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
04.02.86 IL 77786

⑦① Anmelder:  
Ramat University Authority for Applied Research  
and Industrial Development Ltd., Tel Aviv, IL

⑦④ Vertreter:  
Kraus, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Weisert, A.,  
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Spies, J., Dipl.-Phys., Pat.-Anw.,  
8000 München

⑦② Erfinder:  
Peled, Emanuel, Even Yehuda, IL; Elster, Ester, Kfar  
Saba, IL; Kimel, Josef, Petah-Tiqva, IL; Brand,  
Mordechai, Tel Aviv, IL

⑤④ Elektrochemische Zelle

Beschrieben wird eine elektrochemische Zelle, die selbst bei scharfen Bedingungen und falschem Gebrauch sicher ist. Die Zelle enthält eine Erdalkalimetall-Anode, einen Stromkollektor und eine Kathode aus flüssigem anorganischen Oxyhalogenid, das ein Erdalkalimetallsalz in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Thionylchlorid, enthält. Die Zelle kann Schwefeldioxid enthalten, das in dem Lösungsmittel gelöst ist. Geeignete Salze sind Erdalkalimetallaluminiumchloride.

DE 3703195 A 1

## Patentansprüche

1. Elektrochemische Zelle vom Typ, der eine flüssige Kathode (Depolarisator), einen inerten Stromkollektor und eine Erdalkalimetall-Anode, hergestellt aus Calcium, Magnesium, Barium oder Strontium, oder entladbaren Legierungen davon, die im wesentlichen von Alkalimetallen frei sind, aufweist, wobei die flüssige Kathode ein lösliches Salz von Calcium, Magnesium, Barium oder Strontium umfaßt, mit der Maßgabe, daß, wenn die flüssige Kathode nur  $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$  umfaßt und die Anode Ca oder Mg ist, die Zelle eine hohe Konzentration von zugesetztem Schwefeldioxid enthält.
2. Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Kathode ein anorganisches Oxyhalogenid ist.
3. Zelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Kathode aus Thionylchlorid besteht in dem  $\text{Ba}(\text{AlCl}_4)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2$  oder ein Gemisch davon gegebenenfalls mit  $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$  aufgelöst ist.
4. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Stromkollektor aus einem inerten porösen Material besteht.
5. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 30 bis 80 Vol.-% Schwefeldioxid, berechnet auf die flüssige Kathode, enthält.
6. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Additiv zu der flüssigen Kathode ein Tetraalkylammoniumhalogenid oder einen halogenierten (chlorierten oder fluorierten) Kohlenwasserstoff enthält.
7. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrolytsalz nur aus Strontiumaluminiumtetrachlorid und/oder Bariumaluminiumtetrachlorid besteht.
8. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode aus im wesentlichen reinem Calcium oder einer Legierung davon mit Strontium oder Barium hergestellt ist und daß das Elektrolytsalz  $\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{AlCl}_4)_2$  oder ein Gemisch davon ist.
9. Zelle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der poröse Stromkollektor aus teflungebundener Kohle besteht.
10. Zelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der poröse Stromkollektor 1 bis 50% Katalysatoren aus der Gruppe Ni, Cr, Mo, Pt, Au und Co in Form eines Metallpulvers oder von Verbindungen dieser Metalle enthält.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine neue elektrochemische Hochleistungszelle bzw. Hochenergiezelle, die beim Gebrauch sicher ist, und bei der es selbst bei Bedingungen mißbräuchlicher Anwendung nicht wahrscheinlich ist, daß sie Gefahren verursacht oder explodiert.

Die neue Zelle gemäß der Erfindung enthält eine Erdalkalimetall-Anode aus Magnesium, Calcium, Barium und/oder Strontium oder einer entladbaren Legierung davon, die praktisch alkalimetallfrei ist, einen porösen inerten Stromkollektor und ein anorganisches Oxyhalogenidlösungsmittel, in dem ein geeignetes Erdalkalimetallsalz oder Gemisch solcher Salze aufgelöst ist. Wenn die flüssige Kathode nur aus Calciumaluminiumchlorid besteht, dann enthält die Zelle eine hohe Konzentration an Schwefeldioxid. Das Lösungsmittel der Wahl ist Thionylchlorid, das eine hohe Konzentration von  $\text{SO}_2$  enthalten kann und das auch als flüssige Kathode bezeichnet werden kann. Das Salz der Wahl, das in dem Oxyhalogenid aufgelöst ist, ist ein Erdalkalimetallaluminiumchlorid. Hierin bedeutet M ein Erdalkalimetall.

Die Lithium-Thionylchlorid-Zellen haben unter herkömmlichen primären Zellen die höchste Energiedichte. Sie haben ein sehr gutes Nieder- und Hochtemperaturverhalten, eine ausgezeichnete Lagerungsbeständigkeit und eine sehr hohe Energiedichte in ihrer Hochbewertungskonfiguration. Das Haupthindernis für die gewerbliche Verwendung der Hochbewertungszellen und insbesondere von Hochbewertungs-Vielzellen-Batterien ist die bekannte Explosionsgefahr während der Umkehrung oder der Ladung. Diese Gefahr ist allen nichtwäßrigen Hochbewertungs-Lithium-Batterien eigen. Die Umkehrung bzw. Umpolung einer oder mehrerer Zellen oder die Beladung einer Reihe von Zellen durch eine parallel angeschlossene andere Reihe kann während einer Tiefenentladung stattfinden. Der Grund hierfür besteht darin, daß sich bei niedrigen Überpotentialen bzw. Überspannungen Lithium auf sich selbst oder einer passivierten Kathode abscheidet. Das metallische Lithium, das sich bei diesen Bedingungen abscheidet, kann eine große aktive Oberfläche haben. Bei hoher Abscheidungs geschwindigkeit kann eine pulverartige Lithiumabscheidung gebildet werden. Das Vorhandensein von Lithiumpulver in einer Thionylchloridzelle kann zu einer sehr gefährlichen Situation führen. Nach länger andauernden Umkehrungen bzw. Umpolungen oder dem Laden einer Lithiumzelle besteht die Gefahr eines inneren Kurzschlusses, der auf ein Wachstum von Lithiumdenträgen zurückzuführen ist. Dies kann zu einem inneren Funken führen, der den Lithiumdenträgen rasch schmelzen oder sogar verdampfen kann, wodurch eine Zellexplosion initiiert wird. Es ist wahrscheinlicher, daß dieser Explosionsprozeß in einer teilweise entladenen Zelle erfolgt, wo weniger Elektrolyt zur Kühlung der Funkenfläche verfügbar ist.

In den US-Patentschriften 41 84 014, 40 93 794 und 40 42 756 und in der DE-PS 22 62 256 werden elektrochemische Zellen beschrieben, die ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall als Anode, ein Oxyhalogenid als Lösungsmittel/Kathodenmaterial und ein nichtspezifiziertes Elektrolytsalz oder ein Elektrolytsalz, bestehend aus Lithium als Kation und einem Anion, besitzen. Die israelische Patenschrift 63 336 und die US-PS 44 61 815 beschreiben eine sichere Zelle, bei der es selbst bei mißbräuchlichen Anwendungsbedingungen nicht wahrscheinlich ist, daß Gefahren oder Explosionen hervorgerufen werden. Sie baut sich auf Calcium (oder Magnesium) oder einer entladbaren Legierung davon, die von Alkalimetall frei ist, auf einem porösen inerten Stromkollektor und auf der Verwendung eines anorganischen Oxyhalogenidlösungsmittels, in dem ein geeignetes Cal-

ciumsalz gelöst ist, auf. Die Zelle gemäß der US-PS 44 61 815 mit einr 99,9% Ca-Anode und 0,95M  $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$  in einer  $\text{SOCl}_2$ -Lösung hat eine Lagerungszeit von etwa 1,5 bis 2 Jahren bei Raumtemperatur. Diese Zelle verlor etwa 10% ihrer Kapazität nach 2wöchiger Lagerung bei 70°C (Peled, Elster, Tulman & Kimel, J. Power Sources 14, 93 (1985)).

Im folgenden bedeutet M ein Erdalkalimetall.

Die Erfindung betrifft eine neue primäre elektrochemische Zelle mit hoher Energie und hoher Leistungsdichte. Die neue Zelle hat eine hohe Energie- und Leistungsdichte und sehr gute Lagerungseigenschaften. Sie kann in Hochbewertungskonfigurationen ohne irgendwelche Gefahren von Explosionen oder einer Mißanwendung der Zelle hergestellt werden.

Die neue Zelle enthält eine Erdalkalimetallanode (vorzugsweise Calcium, Strontium oder Barium oder eine entladbare Legierung davon), einen geeigneten inerten Stromkollektor, z. B. teflongebundene Kohle, und eine flüssige Kathode, die ein anorganisches Oxyhalogenid, z. B. Thionylchlorid oder Sulfurylchlorid, umfaßt, in dem ein geeignetes Erdalkalimetallsalz, das praktisch von Alkalimetallsalzen frei ist, aufgelöst ist. Alle Erdalkalimetalle haben einen Schmelzpunkt von oberhalb 650°C, was erheblich höher ist als derjenige von Lithium (180,5°C), so daß die Wahrscheinlichkeit, daß ein innerer Funke zu einem Schmelzen oder zu einem Verdampfen dieser Metalle führt, erheblich geringer ist als im Falle der Verwendung von Lithium. Experimente haben gezeigt, daß es in der Praxis unmöglich ist, eine  $\text{M}/\text{M}(\text{AlCl}_4)_2$ -Thionylchlorid- oder Sulfurylchlorid-Zelle zu laden oder überzuladen. Die "Ladungs"-Stromdichte einer nichtentladenen  $\text{M}/\text{M}(\text{AlCl}_4)_2$ -Thionylchlorid-Zelle ist typischerweise 1 bis 0,1  $\text{mAcm}^{-2}$  nach 5minütigem "Laden" bei 20V und 0,3 bis 0,03  $\text{mAcm}^{-2}$  nach mehreren Stunden Ladung bei dieser Spannung.

Die Stromdichte von  $\text{M}/\text{M}(\text{AlCl}_4)_2$ -Sulfuryl-Zellen unter ähnlichen Bedingungen ist bis zu einem gewissen Ausmaß höher. Eine ähnliche Erscheinung wurde beobachtet, als vollentladene  $\text{M}/\text{M}(\text{AlCl}_4)_2$ -Thionylchlorid- (oder -Sulfurylchlorid-) Zellen überentladen wurden.

Bei einer Überladungs-Stromdichte von 2 bis 5  $\text{mAcm}^{-2}$  steigt die Spannung in 1 bis 30 min auf 20 V (der maximalen Spannung der Energiezuführung) an, und sodann fällt die Stromdichte auf ähnliche Werte ab, wie bei den "Ladungs"-Tests. Die Begünstigung eines elektrischen Verhaltens der halben D-Größe und von 600 Ah-Ca/ $\text{Li}(\text{AlCl}_4)_2$ -Thionylchlorid-Zellen wurde kürzlich von R. Huggins et al. demonstriert (Proc. 29th Power Sources Symp., 1980, Atlantic City). Es hat sich gezeigt, daß die 600 Ah-Zellen in ihren Versionen mit niedriger spezifischer Oberfläche gegenüber vielen Mißanwendungstests sicher sind. Sie waren aber in ihrer Version mit hoher spezifischer Oberfläche gegenüber einem Durchdringen von Kugeln unsicher. Erdalkalimetall-Thionylchlorid-Zellen auf der Basis eines  $\text{M}(\text{AlCl}_4)_2$ -Elektrolyten sind dem Grunde nach sicherer als Calcium-Zellen, die auf einem  $\text{LiAlCl}_4$ -Elektrolyt aufgebaut sind.

Erdalkalimetall- und Lithium-Thionylchlorid-Zellen gehören zur Familie der nichtwäßrigen Festelektrolyten-Zwischenphasen-Batterien (SEI), US-PS 42 24 389 (1980). Die Batterien dieser Familie haben Anoden, die immer von einem Film bedeckt sind, der sie von der Lösung abtrennt. Dieser Film hat die Eigenschaften eines festen Elektrolyten, und er ist ein sehr schlechter elektronischer Leiter, jedoch ein ziemlich guter ionischer Leiter.

In diesen Batterien dient das Oxyhalogenid sowohl als Lösungsmittel für den Elektrolyten als auch als flüssige Kathode. Die Zusammensetzung der passivierenden Schicht von Lithium ist  $\text{LiCl}$ , während diejenige von  $\text{M}$   $\text{MCl}_2$  ist. Die Übertragungszahl von  $\text{Li}^+$  ( $t_+$ ) in  $\text{LiCl}$  bei Raumtemperatur ist etwa 1.

Die geschwindigkeitsbestimmende Stufe für den Abscheidungs-Auflösungsprozeß von Lithium in Thionylchlorid ist die Wanderung von Lithiumionen durch die SEI. Der Mechanismus der Abscheidungs-Auflösung von Barium, Strontium, Calcium oder Magnesium in Thionylchloridlösungen ist komplexer als der von  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  oder  $\text{MgCl}_2$ , das die Anode bedeckt und  $t_+$ -Werte von kleiner als 1 besitzt. Während der Abscheidung von Calcium, Barium, Strontium oder Magnesium in Thionylchlorid- oder Sulfurylchloridlösungen liegt ein Blockierungsmechanismus des kationischen Stroms durch die SEI vor. Als ein Ergebnis steigt der ionische Widerstand der SEI an, und es wird ein sehr hohes elektrisches Feld gebildet, das am Schluß zu einem elektrolytischen Zusammenbruch der SEI und zu der Reduktion des Lösungsmittels führt. Dies erfolgt bei einer Spannung, die typischerweise höher als 30 bis 40 V ist.

Die neuen Zellen gemäß der vorliegenden Erfindung bauen sich auf einer Erdalkalimetall-Oxyhalogenit-Kathode in flüssiger Form auf. Sie brauchen keinerlei nennenswerte Mengen von Lithium oder anderen Alkalimetallen enthalten. Die Verwendung von  $\text{M}^{2+}$  als einzige Kationen gewährleistet die Sicherheit der Zelle bei vorschriftswidrigem Gebrauch während der Entladung und während der Ladung der Zelle. Dies steht im Gegensatz zu Lithiumsalz-Oxyhalogenid-Zellen, die explodieren können, wenn sie unter extremen Bedingungen geladen oder überladen werden.

Die Erfindung wird anhand der beigefügten Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine perspektivisch schematische, nicht maßstabgerechte Ansicht einer erfindungsgemäßen Zelle (ohne Elektrolyt);

Fig. 2 einen Aufriß durch eine andere Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Zelle;

Fig. 3 einen Aufriß durch eine andere Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Zelle;

Fig. 4 ein Diagramm der Entladung einer erfindungsgemäßen Zelle;

Fig. 5 ein Diagramm der Entladung einer anderen Zelle gemäß der Erfindung;

Fig. 6 ein Diagramm der Entladung einer weiteren erfindungsgemäßen Zelle;

Fig. 7 eine graphische Darstellung der Entladungen, die gemäß Beispiel 17 durchgeführt wurden;

Fig. 8 eine Entladungskurve von Beispiel 18;

Fig. 9 eine Entladungskurve einer Ca-Thionylchlorid-Zelle der C-Größe; und

Fig. 10 eine Entladungskurve einer Zelle nach den Beispielen 20 und 21.

In Fig. 1 ist eine Versuchszelle dargestellt. Es handelt sich um eine Glaslaborzelle vom Schichtbautyp (Sandwichtyp). Diese Zelle enthält eine Glaszelle 1, einen Glasdeckel 2, in den Glasdeckel eingesiegelte Wolframstäbe

3, einen Viton-O-Ring 4, einen Rotaflo-Absperrhahn 5, eine Edelstahlplatte 6, Edelstahlbolzen 7, Erdalkalimetall-Anoden 8, einen Glaspapierseparator 9 und einen Kohlestromkollektor 10. Die flüssige Kathode ist nicht gezeigt.

Die Erfindung wird weiter anhand der Fig. 2 bis 6 beschrieben.

Fig. 2

Es handelt sich um einen Aufriß durch eine gerollte (gewickelte) Hochbewertungszellgröße C. Abmessungen: Höhe: 50 mm; Durchmesser: 25 mm. 11-Gehäuse, 12-Separator, 13-Calcium-Anode, die an einen Dorn 17 in der Glasmetalldichtung 15 angeschlossen ist, 14-Kohle-Kathode (an das Gehäuse angeschlossen), 16-Deckel, der durch TIG-Schweißen an dem Gehäuse befestigt ist.

Fig. 3

Es handelt sich um eine Darstellung einer Knopfzelle von 1/100 Größe mit einer Kapazität von 0,6 Ah; 31-Edelstahlgehäuse, 32-Isolator, 33-Calcium, 34-Separator, 35-poröse Kohle-Kathode, 36-Kathoden-Stromkollektor, 37-Dorn, 38-Deckel, 39-Glasmetalldichtung, 40-Separator.

Bei allen Untersuchungen wurden Elektrolyten verwendet, die im Inneren eines mit Argon gefüllten Handschuhkastens durch Zugabe von vakuumsublimiertem  $\text{AlCl}_3$  (Fluka, A.R.) zu vakuumdestilliertem  $\text{SOCl}_2$  (Merck Zur Synthese) hergestellt worden waren. Sodann wurde vakuumgetrocknetes  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$  oder  $\text{SrCl}_2$  (~ 10% im Überschuß) zugegeben, und die Lösung wurde 16 h lang am Rückfluß gekocht. Die exakte Konzentration der  $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$ - oder  $\text{LiAlCl}_4$ -Lösung wurde durch Atomabsorption bestimmt. Das Calciummetall 99,9 mit einer Dicke von 0,5 mm (Pfizer) wurde in Aceton entfettet und 2 h bei 450 bis 750°C geglüht. Sodann wurde es in den Handschuhkasten überführt. Die Versuche wurden mit hermetisch abgeschlossenen Glaszellen durchgeführt. Die Zellen für die Entladung hatten eine sandwichartige Konstruktion. Sie enthielten eine flache 1,0 mm dicke teflon(6%)gebundene Kohle-Kathode (87% porös), die zwischen zwei Calciumfolien eingesetzt war, welche als Anoden dienten. Die Elektrodenfläche auf beiden Seiten der Kathode betrug ca. 10 cm<sup>2</sup>. Ein nichtgewebtes 0,18 mm dickes Glaspapier wurde zwischen die Kathode und die Anoden eingesetzt. Die Elektroden waren von zwei Edelstahlplatten gestützt, die durch vier Bolzen, die mit konstanter Kraft angezogen waren, zusammengehalten wurden. Die vollständige Konstruktion dieser Zelle ist in Fig. 1 angegeben. Die Entladungsversuche wurden in der Weise durchgeführt, daß die Zelle an einen geeigneten Widerstand angeschlossen wurde. Die Temperatur wurde kontrolliert (bis +0,5°C), indem die Zelle in ein thermostabiles Ölbad (gekühltes zirkulierendes Bad, RTE-4, Neslab prod.) eingetaucht wurde. Die Entladungskurven wurden mit einem Telrad-Rekorder, Modell 712, aufgezeichnet.

Die Aufladung, die Umkehrung bzw. Umpolung oder die Elektrolyse wurden mit einem P.A.R.-Potentiostat/Galvanostat, Modell 173, durchgeführt. Barium- und Strontium-Zellen wurden in ähnlicher Weise wie in Fig. 1 konstruiert. Bei diesen Zellen war jedoch die effektive Elektrodenfläche 1 cm<sup>2</sup>. Sie hatten eine einzige Anode und eine 0,6 mm dicke Kathode. Das Calcium, der Separator und die Kathode wurden als Schichtaufbau angeordnet und in schraubenförmiger Konfiguration aufgerollt. Der Aufriß ist in dieser Figur gezeigt. Die effektive Elektrodenfläche war 130 cm<sup>2</sup>.

#### Leitfähigkeit und Stabilität der Lösungen

$\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$ -,  $\text{Ba}(\text{AlCl}_4)_2$ - und  $\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2$ - $\text{SOCl}_2$ -Lösungen, die in einem sehr breiten Temperaturbereich von -40 bis +250°C stabil und leitfähig waren. Diese Lösungen wurden zweimal zwischen -40 bis +250°C zyklisiert und gaben die gleiche Leitfähigkeit beim Erhitzen und beim Abkühlen, was auf ihre Stabilität hinweist. In Tabelle I sind die Leitfähigkeitsdaten für 1 molare  $\text{SOCl}_2$ -Lösungen zusammengestellt. Die Zugabe von etwa 10% (Volumen)  $\text{SO}_2$  zu diesen Lösungen erhöht die Leitfähigkeit um 40 bis 50%. Die Zugabe von 20 bis 30%  $\text{SO}_2$  zu diesen Lösungen erhöht die Leitfähigkeit um etwa 100%.

Tabelle I

Leitfähigkeit von 1M  $\text{SOCl}_2$ -Lösungen (mMh $\text{ohcm}^{-1}$ )

Temperatur °C	1M $\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2$	1M $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$	1M $\text{Ba}(\text{AlCl}_4)_2$
-40	1,5	1,9	1,1
0	2,8	4,8	2,4
20	3,4	5,0	3,2
100	7,5	6	7
200	8	6,5	8
250			

#### Korrosionstests

Das  $\text{Ca}/\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$ - $\text{SOCl}_2$ -Batteriesystem nach dem Stand der Technik hat eine Selbstentladungsrate (Korrosion von Calcium) von etwa 10% für zweiwöchige Lagerung bei 70°C. Der Austausch des  $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$ -Elektrolytsalzes durch  $\text{Ba}(\text{AlCl}_4)_2$  oder  $\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2$  oder einem Gemisch davon führt zu einer Verminderung der Korrosionsrate bzw. der Korrosionsgeschwindigkeit des Calciums. Dies kann aus Tabelle II gesehen werden. Die Zugabe

von 20 bis 30% (Volumen) von  $\text{SO}_2$  verändert den Korrosionsprozeß des Calciums in sehr günstiger Weise. Die Verlängerung (von mehr als zwei Wochen) der Lagerung von Calcium in  $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ -Lösungen bei  $70^\circ\text{C}$  führt manchmal zu einer nicht gleichförmigen Korrosion, die an einigen Flecken am Rand der Calciumfolie höher ist. In Anwesenheit von 20 bis 30% (Volumen)  $\text{SO}_2$  ist die Korrosion gleichförmig, von Löchern und Nadellöchern frei und bis zu einem gewissen Ausmaß geringer als in Abwesenheit davon. Eine nicht gleichförmige Korrosion der Anode kann für die Zelle gefährlich sein, da sie ein vorzeitiges Versagen aufgrund einer Disintegration oder einer Reißbildung der Anode bewirken kann.

Tabelle II

Korrosionstest von Calcium in  $\text{SOCl}_2$ -Lösungen bei  $71^\circ\text{C}$ 

Elektrolyt	Lagerungszeit (Wochen)	Korrosions- geschwindigkeit $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{Woche}$
1 M $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$	4	$2,8 \pm 0,3$
1 M $\text{Ba}(\text{AlCl}_4)_2$	4	$1,0 \pm 0,3$
1 M $\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2$	4	$1,0 \pm 0,3$
1 M $\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2$	8	0
0,5 M $\text{Sr}(\text{AlCl}_4)_2 +$	4	$2,0 \pm 0,4$
0,5 M $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$		
1 M $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$	4	$2,4 \pm 0,3$
$\text{SO}_2$		

## Zellentladungstests

Es wurden viele Kombinationen von  $\text{M}/\text{M}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2/\text{C}$ -Zellen getestet ( $\text{M} = \text{Sr, Ba, Ca, Mg}$ ).

## Beispiel 1

Die Fig. 4 gibt die Entladungskurve einer sandwichartigen  $\text{Ca}/1\text{M Ba}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ -Zelle (Fig. 1) mit  $10\text{ cm}^2$  bei  $1\text{ mAcm}^{-2}$  an. Der OCV-Wert dieser Zelle war  $3,15\text{ V}$ . Ihre mittlere Arbeitsspannung (bei  $1\text{ mAcm}^{-2}$ ) war  $2,7\text{ V}$ . Die Zelle arbeitete 24 h zu einer Ausschaltspannung von  $2\text{ V}$ .

## Beispiel 2

Die Fig. 5 gibt die Entladungskurve einer sandwichartigen  $\text{Ca}/1\text{M Sr}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2/\text{C}$ -Zelle (Fig. 1) mit  $10\text{ cm}^2$  bei  $1\text{ mAcm}^{-2}$  an. Der OCV-Wert dieser Zelle war  $3,15\text{ V}$ , und ihre Arbeitsspannung war  $2,7\text{ V}$  (flache Kurve). Sie arbeitete 25 h lang.

## Beispiel 3

Eine hermetisch abgeschlossene Zelle (Fig. 3) der 1/10-D-Größe mit einer Ca-Anode und einer  $1\text{M Sr}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ -Lösung wurde bei  $165^\circ\text{C}$  20 h mit  $0,5\text{ mAcm}^{-2}$  entladen. Ihre mittlere Arbeitsspannung war  $3,0\text{ V}$ .

## Beispiel 4

Eine hermetisch abgeschlossene Zelle (Fig. 3) der 1/10-D-Größe mit einer Calcium-Anode und einer  $1\text{M Ba}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ -Lösung wurde bei  $225^\circ\text{C}$  3 h lang bei  $0,5\text{ mAcm}^{-2}$  entladen (Fig. 6). Ihre mittlere Spannung betrug  $2,8\text{ V}$ .

Diese zwei letzten Beispiele zeigen die ausgezeichnete Stabilität der  $\text{Ca}/\text{M}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$ -Zellen und ihre Fähigkeit, Energie bei sehr hoher Temperatur sicher abzugeben.

## Beispiele 5 bis 16

Es wurde eine große Vielzahl von Zellen mit den Kombinationen  $\text{M}/\text{M}(\text{AlCl}_4)_2\text{-SOCl}_2$  oder einem Gemisch von  $\text{SOCl}_2$  mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

Für diese Tests wurde eine Zusammenstellung ähnlich wie Fig. 1 verwendet, jedoch mit der Ausnahme, daß sie nur eine Anode aufwies. Die Elektrodenfläche war  $1\text{ cm}^2$  und die Kathodendicke war  $0,6\text{ mm}$ . Es wird ersichtlich, daß für alle Kombinationen mit Calcium, Barium oder Strontium als Anode und ihren Salzen  $\text{M}(\text{AlCl}_4)_2$ , gelöst in Thionylchlorid oder einem Gemisch von Thionylchlorid und Sulfurylchlorid, OCV-Werte von oberhalb  $3\text{ V}$  und eine Arbeitsspannung von oberhalb  $2,5\text{ V}$  erhalten wurden. Diese Zellen lieferten einen Strom (oberhalb  $2\text{ V}$ ) für

20 bis 30 h. Die Gesamtzellkapazität bis zu der Ausschaltspannung von 2 V war 10 bis 15 mAh. Es wurde festgestellt, daß es in der Praxis unmöglich ist, diese Zellen falsch zu laden oder umzukehren bzw. umzupolen (überentladen). Bei der Anwendung einer 20 V-"Ladungs"spannung fällt die Stromstärke von mehreren  $\text{mAcm}^{-2}$  auf weniger als  $1 \text{ mAcm}^{-2}$  nach 5 min ab. Nach 15 min lag sie zwischen 0,3 bis 0,1  $\text{mAcm}^{-2}$  und nahm weiterhin ab. Diese Zellen wurden, nachdem sie vollständig entladen worden waren, durch einen konstanten Strom mit  $2 \text{ mAcm}^{-2}$  zu einer Ausschaltspannung von  $-20 \text{ V}$  überentladen. Innerhalb von 1 bis 30 min erreichte die Zellspannung  $-20 \text{ V}$ , und die Stromstärke nahm in ähnlicher Weise ab, wie es bei den Falschaufladungstests festgestellt worden war.

Eine Zelle der C-Größe (Fig. 2) mit einer Calcium-Anode und einer 0,95 mm teflongebundenen Kohle-Kathode, wobei die Elektrodenfläche  $130 \text{ cm}^2$  betrug, und ein  $0,6 \text{ M Ba(AlCl}_4)_2$ -TC-Elektrolyt wurden zusammengestellt. Die Zelle hatte einen OCV-Wert von 3,15 V. Sie wurde bei einer Last von 68 95 h bei einer mittleren Spannung von 2,8 V entladen. Ein Falschaufladungstest dieser Zelle und ein Umkehr- bzw. Umpolungstest davon sind in Fig. 7 beschrieben. Die Zelle wurde mit einem Strom von 50 mA zu einer Ausschaltspannung von  $-20 \text{ V}$  "geladen" (Fig. 7, Kurve 1). Die Spannung stieg rasch auf die  $-20 \text{ V}$ -Grenze an, und sodann verminderte sich der "Aufladungs"strom auf weniger als 5 mA nach 15minütiger "Ladung". Nach Umkehrung bzw. Umpolung einer voll entladenen Zelle (entladen zu einer Ausschaltspannung von 0,5 V) bei 40 mA mit einer Ausschaltspannung von 20 V sprang die Spannung sofort auf 20 V hoch. Danach nahm die Stromstärke allmählich auf weniger als 12 mA nach 2 h ab. Diese Versuche zeigen die ausgezeichneten Sicherheitsmerkmale dieser Zelle, d. h., daß es unmöglich ist, einen unsicheren Zustand durch falsche Ladung oder Überentladung zu erreichen.

Tabelle III

Bsp.	Anode	Elektrolyt (1M) und Lösungsmittel	OCV (V)	Anfangs- spannung nach einer 6 kQ-Last	Entladungs- zeit (h) (bis 2 V)	Entladungs- stromstärke bei 20 V nach 5 min.
5	Ba	$\text{Ca(AlCl}_4)_2$ TC	3,15	2,9	23	0,5
6	Sr	$\text{Ca(AlCl}_4)_2$ TC	3,05	2,7	25	0,25
7	Mg	$\text{Ba(AlCl}_4)_2$ TC				
8	Sr	$\text{Ca(AlCl}_4)_2$ TC:SC=1:1	3,3	2,9	26	1
9	Sr	$\text{Ba(AlCl}_4)_2$ TC	3,1	2,7	22	0,5
10	Mg	$\text{Sr(AlCl}_4)_2$ TC				
11	Ba	$\text{Ba(AlCl}_4)_2$ TC	3,2	2,8	28	0,5
12	Ba	$\text{Ba(AlCl}_4)_2$ TC:SC=2:1	3,2	2,9	26	0,5
13	Ba	$\text{Sr(AlCl}_4)_2$ TC	3,1	2,8	20	0
14	Sr	$\text{Sr(AlCl}_4)_2$ TC	3,15	2,8	28	1
15	Ca	$\text{Sr(AlCl}_4)_2$ TC	3,0	2,9	28	0,5
16	Ca- 10% Sr	$\text{Ca(AlCl}_4)_2$ TC	3,1	2,9	28	1

## Beispiel 18

Es wurde eine Zelle der C-Größe (Fig. 2) mit der gleichen Konstruktion wie derjenigen des Beispiels 17 hergestellt. Sie enthielt aber  $1 \text{ M Ba(AlCl}_4)_2$  in  $\text{SOCl}_2$ -Lösung. Die Zelle wurde mit einer  $6 \Omega$  Last bei Raumtemperatur bei einer flachen Entladungskurve entladen. Sie gab 2,4 Ah ab. Die Entladungskurve ist in Fig. 8 dargestellt.

## Beispiel 19

Eine ähnliche Zelle der C-Größe wurde hergestellt, die  $1 \text{ M Ba(AlCl}_4)_2$  und eine 10% (V/V)  $\text{SO}_2$ - $\text{SOCl}_2$ -Lösung enthielt. Sie wurde bei  $200^\circ \text{C}$  auf einer  $56 \Omega$  Last entladen, um die Sicherheit der Zelle und ihren breiten

Temperaturbereich zu demonstrieren. Die Zelle arbeitete bei 200°C 10 h lang. Sie wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, und es wurde festgestellt, daß sie nicht ausleckte oder ventilierte. Am Ende der Testperiode wurde die Zelle auf 300°C erhitzt. Bei 225°C ventilierte der Elektrolyt sicher durch die Glasmalldichtung. Ein Erhitzen auf 300°C bewirkte keine Gefahr, mit der Ausnahme eines weichen Ventilierens bei etwa 225°C.

#### Beispiele 20 und 21

Vier Zellen der C-Größe des Typs des Beispiels 17 wurden hergestellt und bei 70°C 4 Wochen lang gelagert. Zwei der Zellen enthielten 1M Ba(AlCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in SOCl<sub>2</sub>-Elektrolyt, und die anderen zwei Zellen enthielten 1M Sr(AlCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in SOCl<sub>2</sub>-Elektrolyt. Nach 2 Wochen wurden die Zellen eine weitere Woche lang bei Raumtemperatur gelagert. Danach wurden sie mit einer 56 Ω Last bei Umgebungstemperatur entladen. Die Zellen gaben 3,1 bis 3,3 Ah ab, während frische Zellen der gleichen Produktionscharge 2,7 Ah bei der gleichen Entladungsgeschwindigkeit abgaben. Eine typische Entladungskurve einer Zelle, die 1M Sr(AlCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub> enthält, ist diejenige der Fig. 10. Die Ergebnisse zeigen eine Raumlagerfähigkeit solcher Zellen in der Gegend von 3 Jahren an.

#### Beispiel 22

Die mikrokolorimetrische Abgabe einer Calcium-Thionylchlorid-Zelle der C-Größe wurde mit einem Mikrokolorimeter (KLB Modell 2277) gemessen. Es wurde festgestellt, daß die auf Korrosion der Anode zurückzuführende Wärmeabgabe von dem Typ des verwendeten Elektrolyten abhängt. Eine typische Abgabe für eine Ca-SOCl<sub>2</sub>-Zelle der C-Größe nach 2monatiger Lagerung bei Raumtemperatur war 1000 µW, und 200 µW und 80 µW für Zellen, die 1M Ca(AlCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 1M Sr(AlCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bzw. 1M Ba(AlCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub> enthielten. Die Ergebnisse zeigen, daß die Selbstentladungsgeschwindigkeit von Zellen, die 1M Ca(AlCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub> enthalten, viermal größer ist als diejenige von Zellen, die 1M Sr(AlCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub> enthalten, und 12 mal größer ist als diejenige von Zellen, die 1M Ba(AlCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub> enthalten.

Die obigen Wärmeabgabewerte zeigen, daß die Lagerungsfähigkeit dieser Zellen 1/2 Jahr, 2,5 Jahre bzw. 5 Jahre beträgt. Dies zeigt klar die erheblich ausgedehnte Lagerungszeit der erfindungsgemäßen Zellen gegenüber Zellen nach dem Stand der Technik.

#### Beispiel 23

Versuche haben gezeigt, daß die Leitfähigkeit des Elektrolyten erheblich durch Zugabe von Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) erhöht werden kann. Tabelle IV stellt den Effekt der Zugabe von SO<sub>2</sub> zusammen. Die Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyten bedeutet eine bessere Verwertung der Kathode und eine höhere Geschwindigkeit.

Tabelle IV

Elektrolytische Leitfähigkeit als Funktion der  
SO<sub>2</sub>-Konzentration (Vol.) bei 20°C

SO <sub>2</sub> % (V/V)	Leitfähigkeit (mS/cm)	
	1,3 M Sr(AlCl <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,3 M Ba(AlCl <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
0	1,8	2,3
10	4,6	7,0
20	11,5	8,3
30	13,5	9,0

3703195

Nummer:  
Int. Cl.4:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

37 03 195  
H 01 M 4/58  
3. Februar 1987  
6. August 1987

NACHGEREICHT

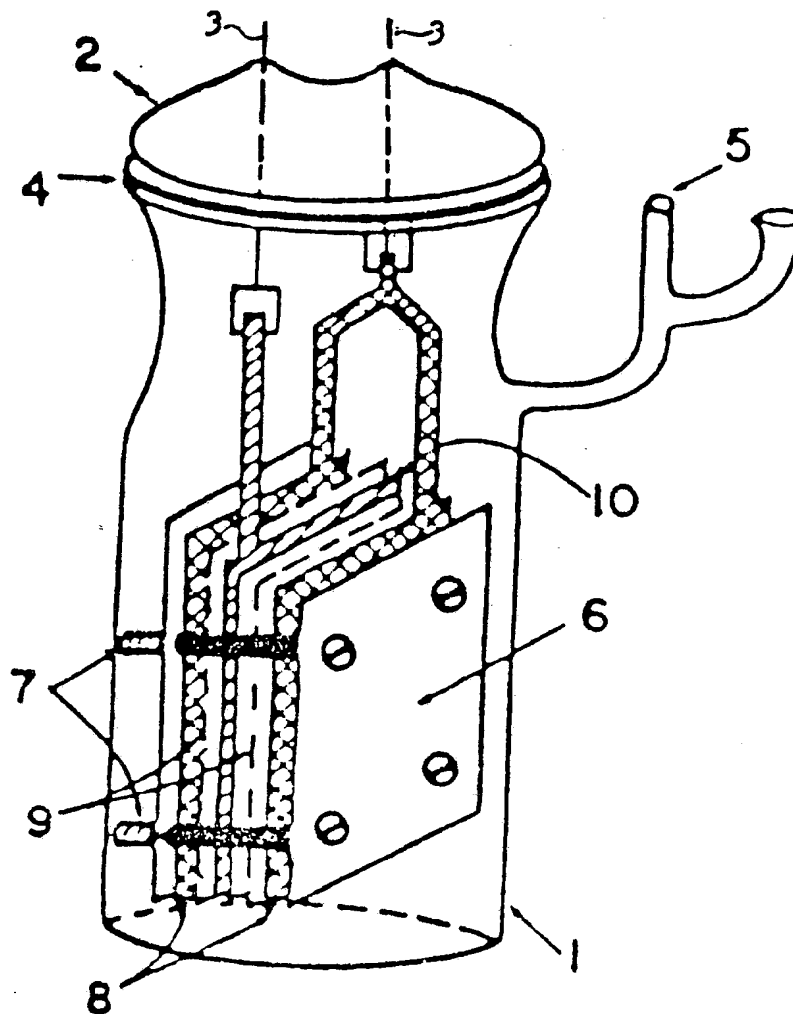


FIG. 1



3703195

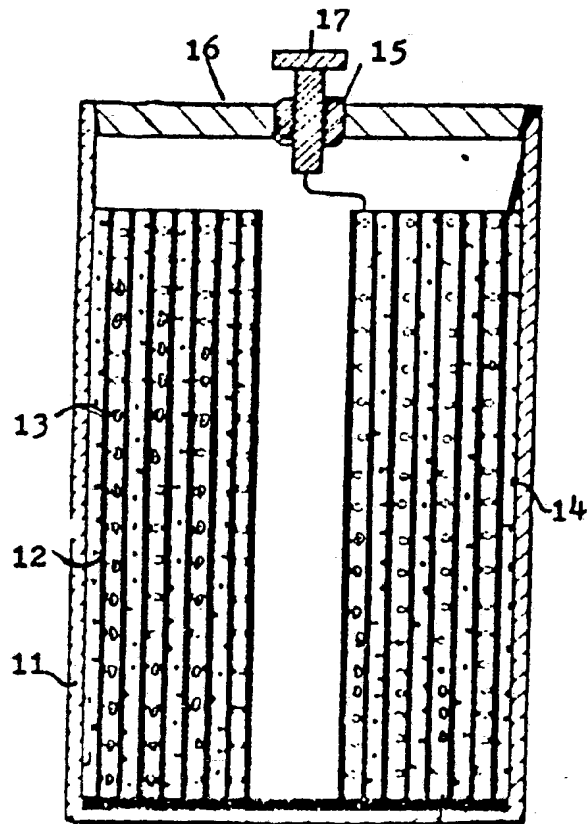


FIG. 2

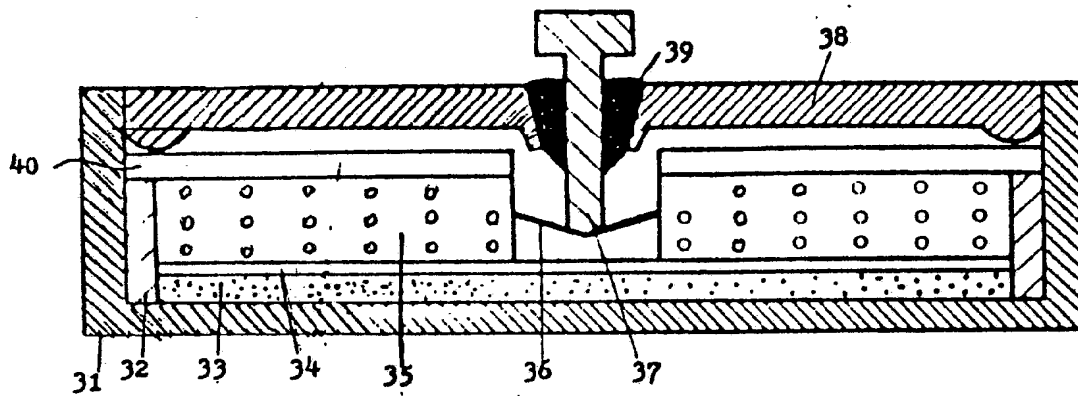


FIG. 3

3703195

NACHGEREICHT

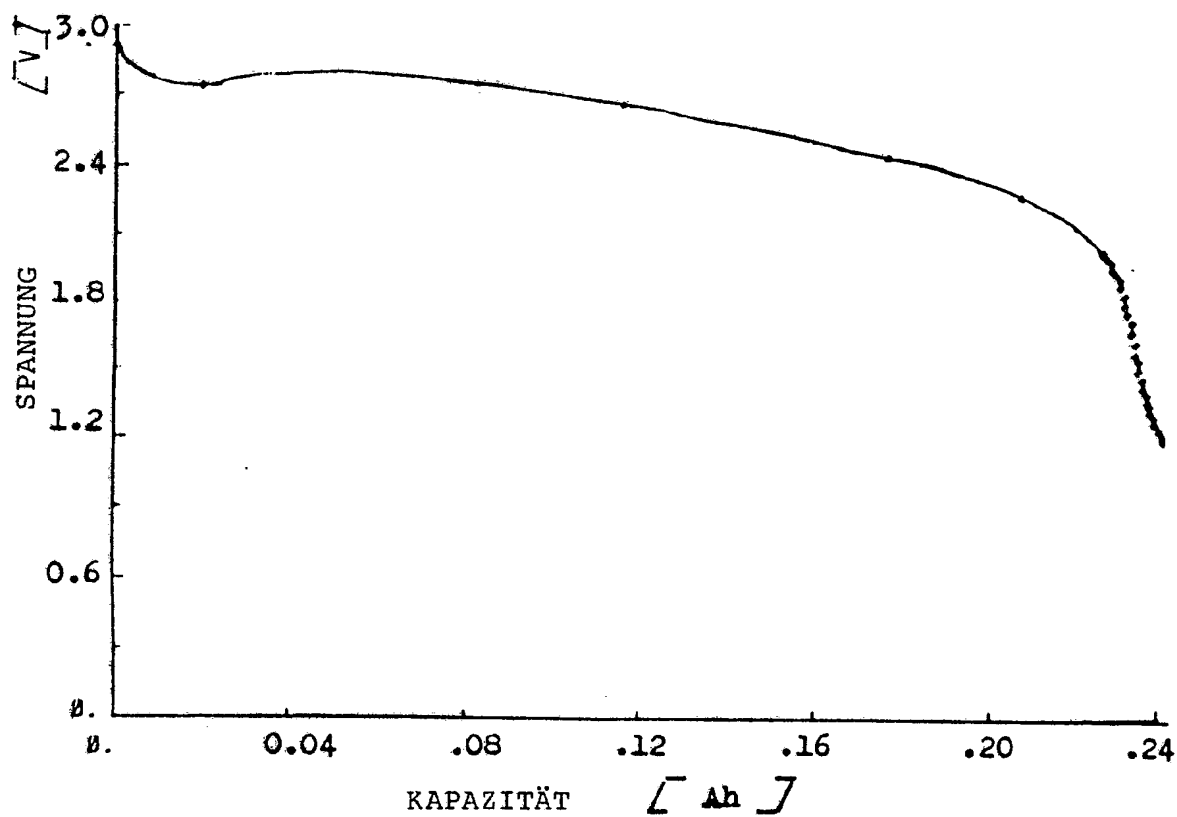


FIG. 4

3703195

NACHGEREICHT

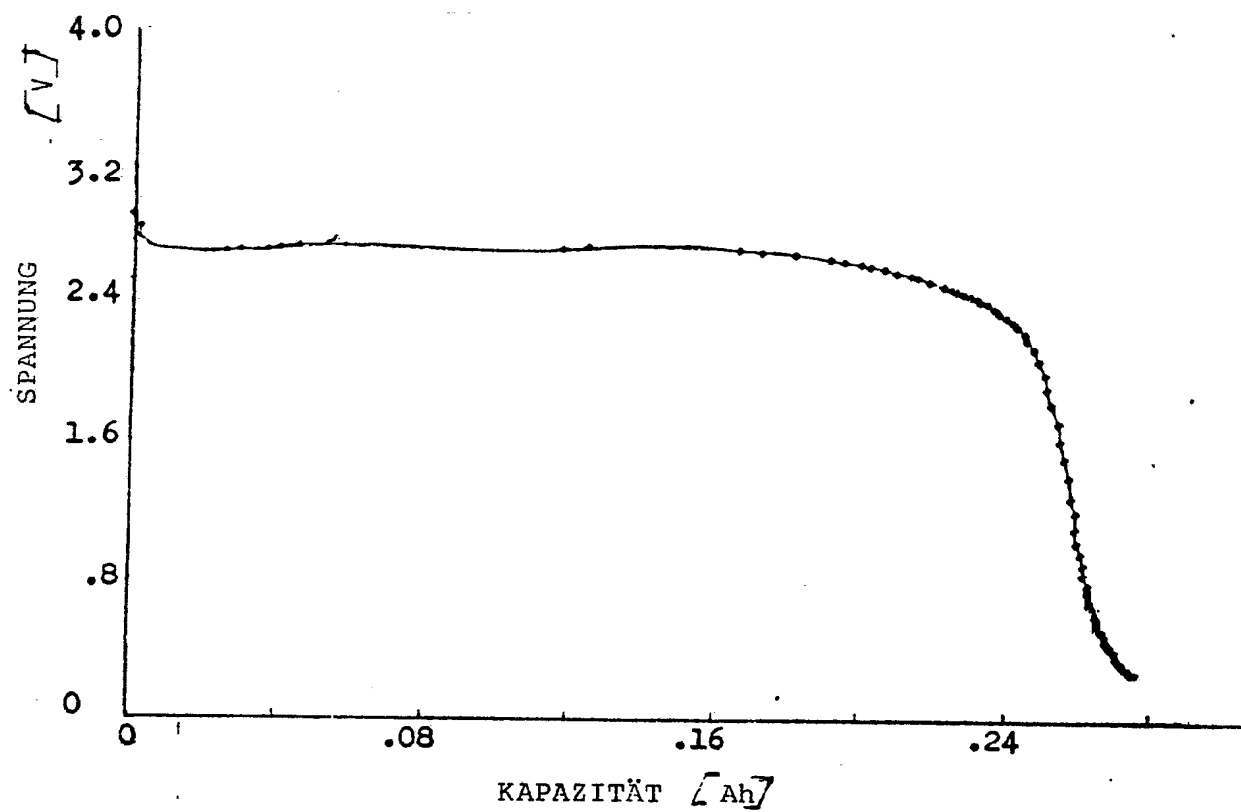


Fig. 5

3703195

11-00-87

NACHGEREICHT

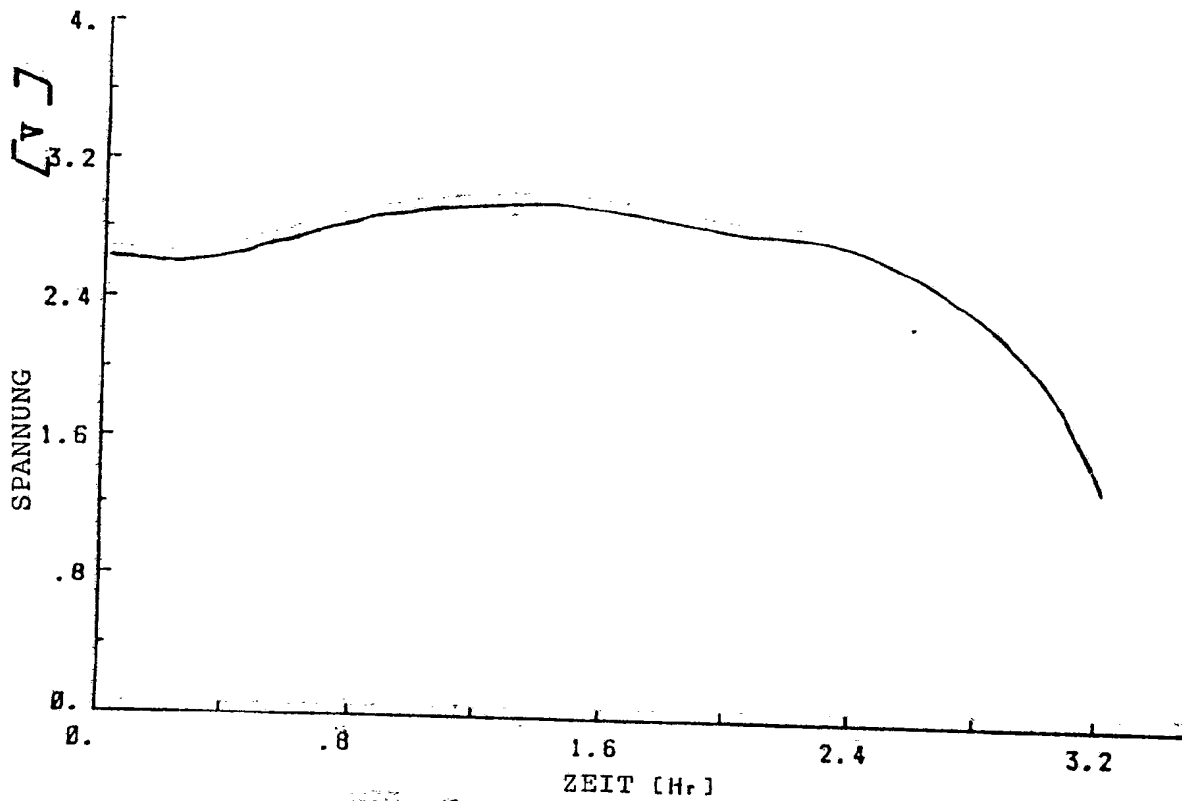


FIG. 6

3703195

NACHGEZEICHT

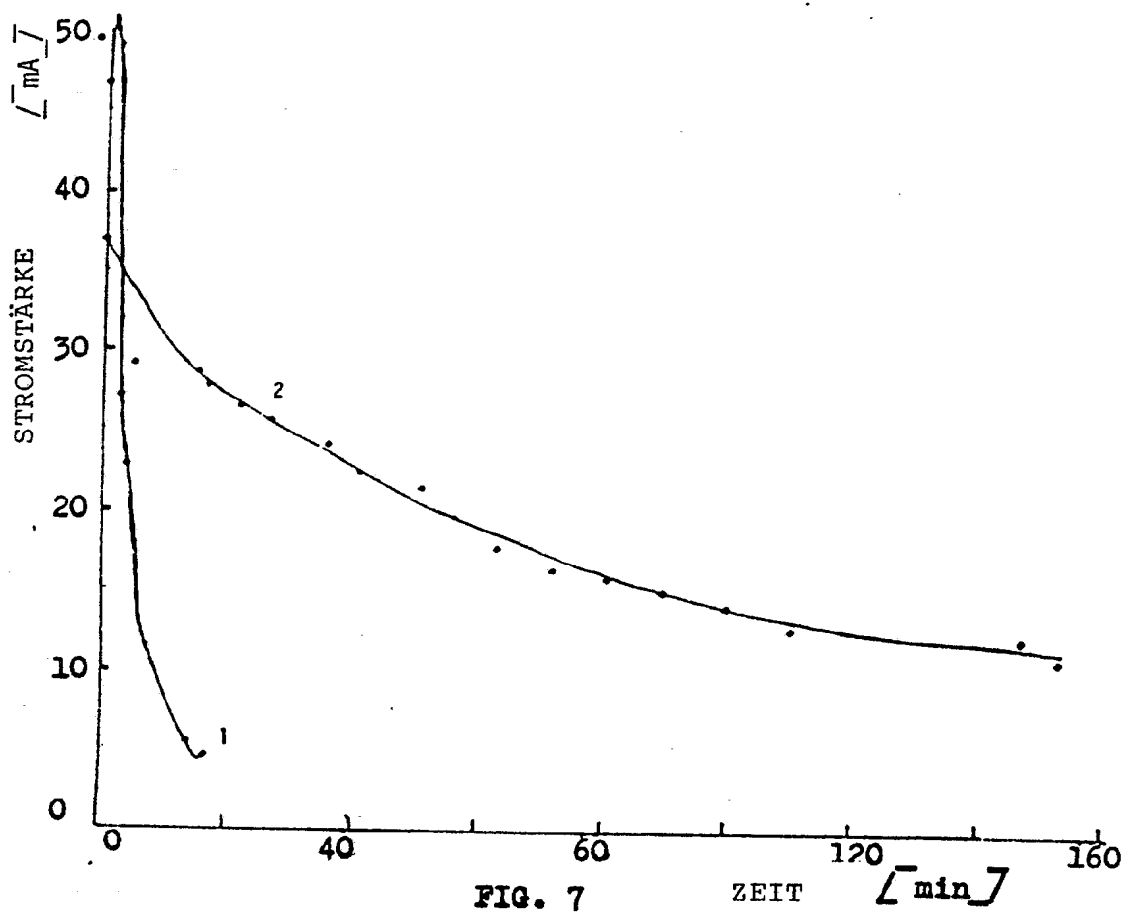


FIG. 7

ZEIT [min]

3703195

NACHGEREICHT

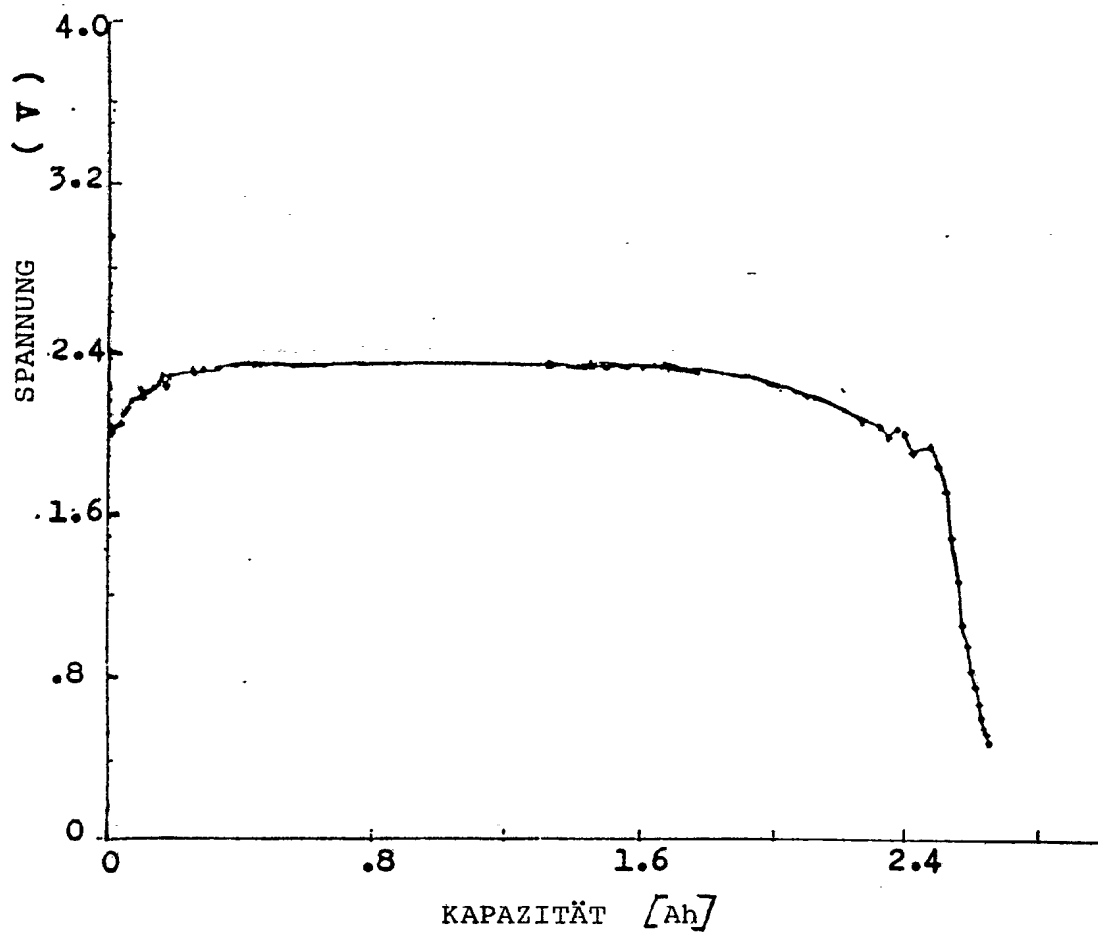


Fig. 8

3703195

NACHGEFICHT

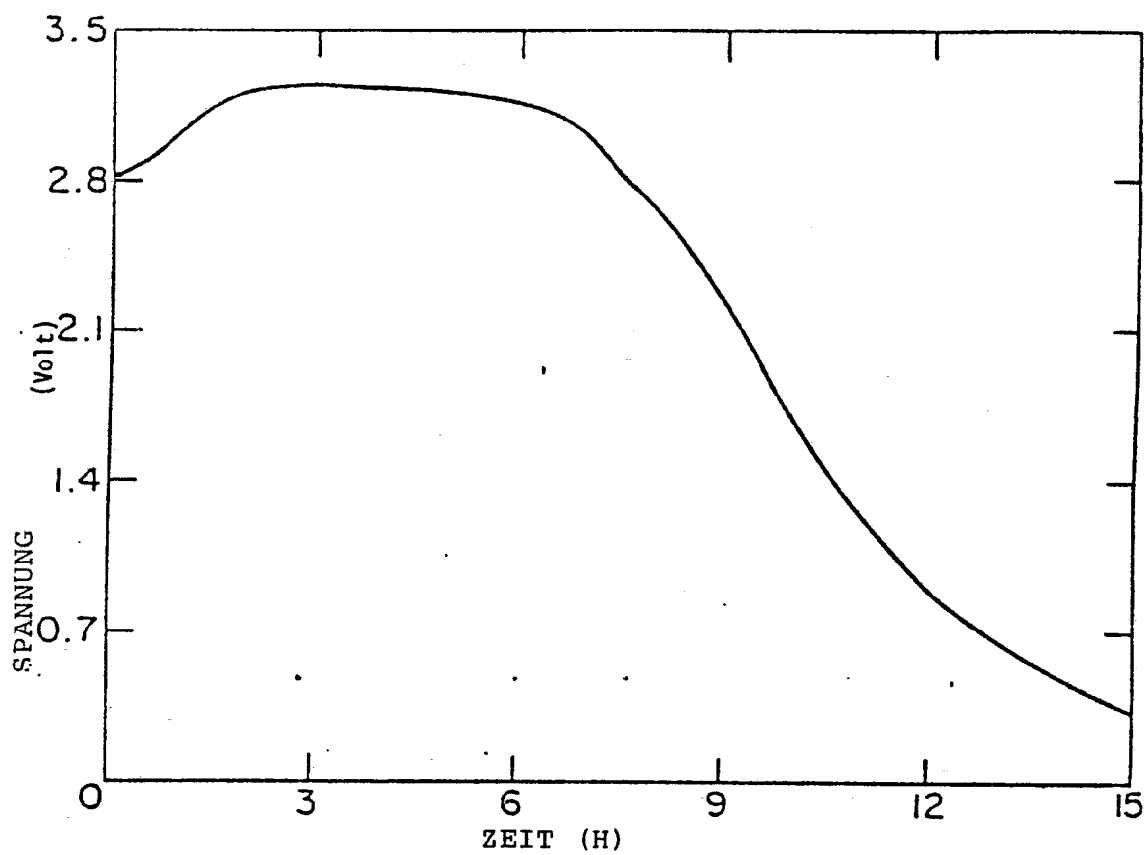


FIG. 9

200°C-Entladungskurve einer Ca-TC-Zelle der  
C-Größe; Last = 56 Ohm, Elektrolyt 1M  $\text{BA}(\text{AlCl}_4)_2$   
+ 10%  $\text{SO}_2$

3703195

NACHGEREICHT

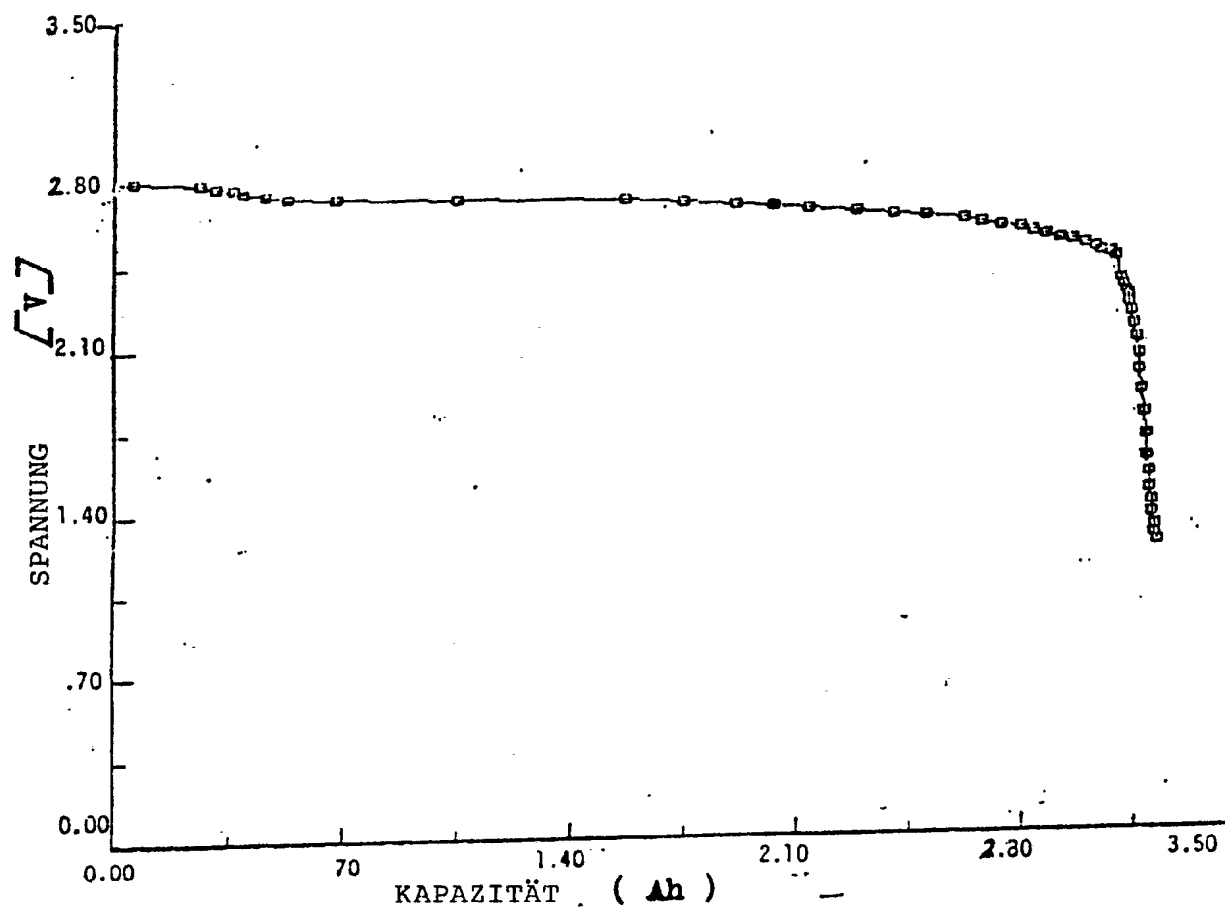


FIG. 10